

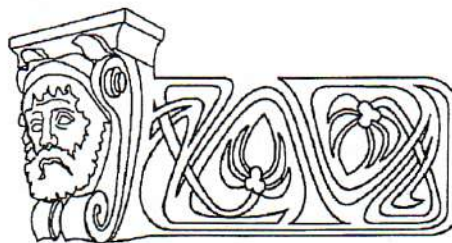


УДК 547.6:543.05:543.426

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРЕНА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Е.В. Федоренко, И.Ю. Горячева

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: goryacheva@info.sgu.ru



Изучено влияние природы органических растворителей, используемых для экстракции полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из различных объектов, на спектральные характеристики их флуоресценции и фосфоресценции в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДДС). Сравнение ацетонитрила, этанола, ацетона и гексана показало, что только два последних растворителя могут быть рекомендованы для наблюдения флуоресценции и фосфоресценции ПАУ в мицеллярных растворах ДДС.

The influence of organic solvents on the spectral characteristic of Pyren in micellar solutions of sodium dodecylsulfate

E.V. Fedorenko, I.Yu. Goryacheva

It has been shown that the nature of organic solvent usually selected for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) extraction from the object can influence on its absorption, fluorescence, and phosphorescence intensity in micellar solutions of sodium dodecylsulphate. Among examined acetonitrile, ethanol, acetone, and hexane only two last solvents can be recommended for determination of by procedure based on micellar fluorimetry or room temperature phosphorimetry.

Согласно принятым в мировой практике стандартам в области защиты окружающей среды, 16 представителей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) являются приоритетными загрязнителями объектов окружающей среды. При этом в ряде методов анализа возникает проблема перевода малорастворимых в воде ПАУ и их производных в водные или водно-органические растворы. В полной мере это относится и к одному из наиболее распространенных методов определения ПАУ — люминесцентному. В частности, такая проблема стоит при люминесцентном (флуориметрическом и фосфориметрическом) определении ПАУ в мицеллярных растворах ПАВ.

В литературе описаны различные варианты перевода ПАУ в мицеллярные растворы — непосредственное растворение навески ПАУ в мицеллярных растворах [1–3],

внесение в водно-мицеллярные растворы аликвот растворов ПАУ в органических растворителях (ацетоне [4, 5], гексане [6], циклогексане [6, 7], дихлорметане [8], метаноле [9, 10], этаноле [11], ацетонитриле [11]), а также в водно-органических смесях (вода — ацетон [12], вода — ацетонитрил [13]). Однако систематического сравнения возможного влияния добавок органических растворителей на спектральные и аналитические характеристики не проводилось. В связи с этим целью настоящей работы явилось сравнение люминесцентных характеристик пирена в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДДС) в присутствии добавок органических растворителей различного характера (ацетонитрила, ацетона, гексана и этанола). Выбор пирена обусловлен высокой интенсивностью его флуоресценции и фосфоресценции в мицеллярных растворах ДДС. В качестве рабочей использовалась концентрация пирена $2 \cdot 10^{-6}$ М, поскольку при данной концентрации в мицелле ДДС ($C = 0,05$ М) содержится не более одной молекулы пирена, и флуоресценция эксимеров не наблюдается.

Изучение спектральных характеристик пирена (рис.1) показало, что в присутствии даже малых концентраций органических растворителей (0–0,3 М) могут наблюдаться изменения в спектрах поглощения, флуоресценции и фосфоресценции.

Обнаружено, что влияние растворителя на спектры поглощения зависит от его природы. Добавки ацетонитрила, этанола и гексана не изменяют форму спектра поглощения пирена в мицеллярных растворах ДДС (рис.2). В присутствии ацетона, гексана и этанола ϵ пирена ($\lambda = 337$ нм) изменяется

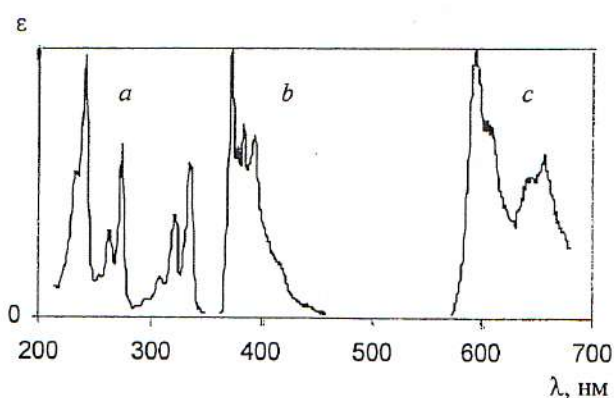


Рис. 1. Спектры поглощения (а), флуоресценции (b) и фосфоресценции (с) пирена ($C = 2 \cdot 10^{-6}$ М) в растворе ДДС ($C = 0,05$ М)

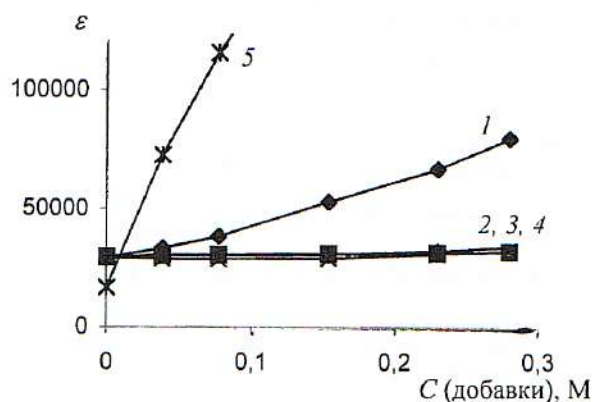


Рис. 2. Влияние концентрации органических растворителей на молярный коэффициент поглощения пирена ($C = 2 \cdot 10^{-6}$ М) в ДДС ($C = 0,05$ М): 1 – ацетонитрил ($\lambda = 337$ нм); 2 – этанол ($\lambda = 337$ нм); 3 – гексан ($\lambda = 337$ нм); 4 – ацетон ($\lambda = 337$ нм); 5 – ацетон ($\lambda = 264$ нм)

незначительно, тогда как в присутствии ацетонитрила наблюдается заметное увеличение коэффициента поглощения пирена ($\lambda = 337$ нм), связанное, вероятно, с изменением микрополярности окружения молекул пирена. С ростом концентрации ацетона в растворе происходит изменение формы спектра поглощения пирена, связанное с появлением в растворе полосы поглощения ацетона в области 240–300 нм.

Форма спектров флуоресценции в присутствии небольших концентраций растворителей не изменяется, наибольшая зависимость относительной интенсивности флуоресценции от концентрации вводимой добавки растворителя наблюдается в случае ацетонитрила, влияние гексана и этанола незначительно (рис.3).

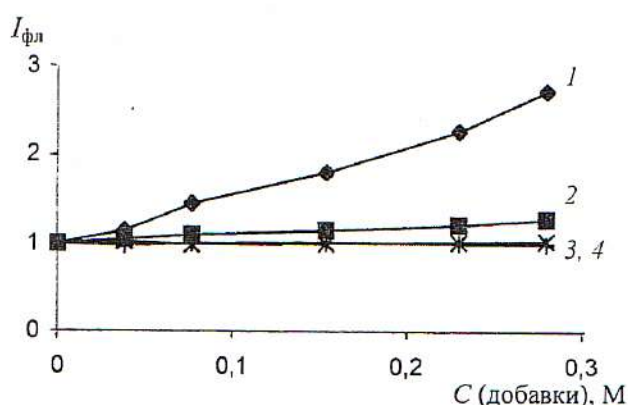


Рис.3. Влияние концентрации органических растворителей на относительную интенсивность флуоресценции пирена ($\lambda = 397$ нм) в ДДС ($C = 0,05$ М): 1 – ацетонитрил; 2 – ацетон; 3 – гексан; 4 – этанол

Форма спектров фосфоресценции в присутствии изученных растворителей также не изменяется. Особенно чувствительна интенсивность фосфоресценции к присутствию в растворе этанола. Введение даже незначительных количеств этанола заметно снижает сигнал фосфоресценции, что объясняется ингибирующим действием этанола на реакцию удаления кислорода с помощью сульфита натрия [14]. Наибольшая зависимость от концентрации растворителя относительной интенсивности фосфоресценции, так же как и интенсивности флуоресценции, наблюдается в случае ацетонитрила. Это связано, вероятно, с изменением микрополярности окружения пирена в присутствии ацетонитрила в мицеллярном растворе. Влияние гексана и ацетона незначительно, как и в случае флуоресценции (рис.4, таблица).

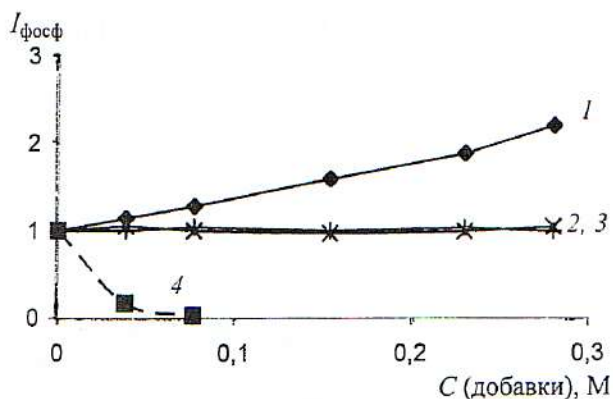


Рис. 4. Влияние концентрации органических растворителей на относительную интенсивность фосфоресценции пирена ($C = 4 \cdot 10^{-6}$ М) ($\lambda = 596$ нм) в ДДС ($C = 0,05$ М), TiNO_3 ($C = 0,02$ М), Na_2SO_3 ($C = 0,02$ М): 1 – ацетонитрил; 2 – ацетон; 3 – гексан; 4 – этанол



Уравнения регрессии для молярных коэффициентов поглощения, относительной интенсивности флуоресценции и фосфоресценции пирена от концентрации органических добавок

Растворитель	ε ($\lambda = 336$ нм) $\cdot 10^{-5}$	$I_{\text{фл}}$ ($\lambda = 397$ нм)	$I_{\text{фосф}}$ ($\lambda = 596$ нм)
Ацетонитрил	$18 C_{\text{асп}} + 2.9$	$5.7 C_{\text{асп}} + 1$	$4.2 C_{\text{асп}} + 1$
Ацетон	$1.3 C_{\text{ас}} + 2.9$	$0.05 C_{\text{ас}} + 1$	$0.04 C_{\text{ас}} + 1$
Гексан	$1.4 C_{\text{г}} + 2.9$	$0.01 C_{\text{г}} + 1$	$0.03 C_{\text{г}} + 1$
Этанол	$0.8 C_{\text{ет}} + 2.9$	$0.96 C_{\text{ет}} + 1$	-

Таким образом, на основе полученных результатов напрашивается вывод, что присутствие органических растворителей может оказывать заметное влияние на спектральные характеристики молекул ПАУ, что является нежелательным, поэтому при люминесцентном определении пирена и других представителей этого ряда следует избегать введения добавок растворителей. Среди рассмотренных растворителей наименьшим влиянием на спектральные свойства обладают гексан и ацетон, которые могут быть рекомендованы для проведения пробоподготовки ПАУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты 45432, 45166).

Библиографический список

1. Cline Love L.J., Skrilec M. // *Anal. Chem.* 1981. V.53. P.1872–1875.
2. Ramis Ramos G., Khasawneh I.M., Garcia-Alvarez-Coque M.C., Winefordner J.D. // *Talanta*. 1988. V.35. P.41–46.
3. Melnikov G., Shtykov S., Goryacheva I. // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V.439. P.81–86.
4. Yansheng W., Weijun J., Rohua Z., Changsong L., Sushe Z. // *Talanta*. 1994. V.41. P.1617–1621.
5. Kim H., Crouch S.R. // *Anal. Chem.* 1990. V.62. P.2365–2369.
6. Tringali A.E., Kim S.K., Brenner H.C. // *J. of Luminescence*. 1999. V.81. P.85–100.
7. Almgren M., Lofroth J.E., Van Stam J. // *J. Phys. Chem.* 1986. V.90. P.4431–4437.
8. Pandey S., Roy L.E., Acree W.E., Fetzer J.C. // *Talanta*. 1999. V.48. P.1103–1110.
9. Femia R.A., Cline Love L.J. // *Anal. Chem.* 1984. V.56. P.327–331.
10. Tachibana M., Tani K., Koizumi H. // *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2000. V.37. P.209–218.
11. Patra D., Mishra A.K. // *Talanta*. 2001. V.55. P.143–153.
12. Long-Di L., Wen-Qing L., Ai-Jun T. // *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001. V.5. P.1261–1270.
13. Madichie C., Greenway G.M., McCredy T. // *Anal. Chim. Acta*. 1999. V.392. P.39–46.
14. Hayon E., Treinin A., Wilf J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V.94. P.47–57.

УДК 539.193 + 541.6 + 543

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО: КРАТКИЙ ОБЗОР НАУЧНОГО НАПРАВЛЕНИЯ

А.Н. Панкратов

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: PankratovAN@chem.sgu.ru

Представлен краткий обзор развиваемого автором научного направления. Обсуждены результаты установления предсказательных количественных соотношений структура–свойство, исследования связи реакционной способности веществ с электронным строением молекул, выяснения механизмов химических реакций и учета влияния среды на их протекание, решения других интерпретационных задач химии. Затронуты вопросы систематизации и обобщения информационных ресурсов по естественным наукам, по экологии.



Reactivity and quantitative structure – property relationships:
a brief review of the line of scientific inquiry

A.N. Pankratov

A brief overview of the author's line of scientific inquiry has been presented. Discussed are results of the establishment of predictive structure – property relationships, the study of relationship between the substances reactivity and the molecules electronic structure, the elucidation of mechanisms of chemical reactions and the allowance for medium effects on their proceeding, the solving of other interpretational tasks of chemistry. The problems of systematization and generalization of the information resources on natural sciences, on ecology are also involved.